

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **03-273006**(43)Date of publication of application : **04.12.1991**

(51)Int.Cl.

C08F 6/28

(21)Application number : **02-072672**(71)Applicant : **TOYO ENG CORP**(22)Date of filing : **22.03.1990**(72)Inventor : **MIYAGAWA HISASHI
SHINOHARA TAKAYORI
MAEDA TETSUO****(54) PURIFICATION OF POLYMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To extract volatiles from a polymer in large amounts efficiently by bringing the polymer in a molten state into contact with an extractant in an amount to give a specified ratio to the polymer under high pressure.

CONSTITUTION: A polymer (e.g. PS), desirably a thermoplastic molding resin which flows when heated but solidifies at room temperature, is melted and brought into contact with an extractant (e.g. CO₂) desirably in a critical state in a polymer to extractant weight ratio of 1:(0.1-400) under high pressure to extract volatiles from the polymer.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-273006

⑤ Int. Cl.⁵
C 08 F 6/28識別記号
MFU庁内整理番号
8016-4 J

④ 公開 平成3年(1991)12月4日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 重合体の精製方法

⑯ 特 願 平2-72672

⑰ 出 願 平2(1990)3月22日

⑱ 発 明 者 宮 川 久 司 千葉県茂原市高師1039

⑱ 発 明 者 篠 原 孝 順 千葉県千葉市大宮台3-10-8

⑱ 発 明 者 前 田 徹 男 千葉県浦安市弁天3-2-44-6

⑲ 出 願 人 東洋エンジニアリング 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 飯田 敏三

日 月 年 日 時 分 秒

1. 発明の名称

重合体の精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重合体を抽出剤により高圧下に処理し、重合体中に含有される揮発性物質を除去する高圧抽出法において、溶融状態の重合体を抽出剤と接触させるに当り、該重合体と抽出剤の比が重量比で1:0.1~1:400の範囲内となるように抽出剤を接触させることを特徴とする重合体の精製方法。

(2) 重合体が熱可塑性樹脂である請求項(1)記載の重合体の精製方法。

(3) 重合体と抽出剤の比の重量比が1:0.1~1:20の範囲内となるように抽出剤を連続的に接触させる請求項(1)記載の重合体の精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、重合体の精製方法に関するもので

あり、さらに詳しくは溶融状態の重合体中に含有される揮発性物質を高圧下に抽出除去する方法に関するものである。

(従来技術)

重合体の揮発性物質を除去する方法として、特公昭61-29245号公報および特公昭61-52163号公報には、溶融した熱可塑性樹脂をペント式押出機で処理する方法、あるいは特開昭59-166506号公報には、重合液組成物を垂直発泡型予熱器と真空槽を直結した揮発分離器を用いて連続的に脱揮発する方法などが提案されている。さらには、近年は超臨界流体を使用する高圧抽出方法が提案されており、特公昭59-46972号公報にはテトラヒドロフラン、アルキレンオキシド、またはテトラヒドロフラン/アルキレンオキシド重合物に含まれるオリゴマー性環状エーテル類の減少方法として、前記重合体を超臨界状態にあるガスと接触させる方法が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記特公昭61-29245号公報、特公昭61-52163号公報および特開昭59-166506号公報に記載の方法は、処理後の重合体中に残留する揮発性物質濃度を概略400ppm程度まで減少させるのが限界であり、前記の残留揮発性物質濃度以下の市場要求に対応することは不可能であった。また、特公昭59-46972号公報に記載の方法は、常温で液状の重合体から不純物を高圧抽出除去する方法であるが重合体中に残留する不純物がある程度の濃度(数千ppm)以下に減少させるような高度抽出には限界がある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、前記した従来の重合体の精製に際しての問題を克服するため鋭意研究を重ねた結果、重合体を溶融状態とし、所定量の抽出剤と接触させることにより、揮発性物質の除去が効率的に行え、重合体中に残留する揮発性物質濃度を概略100ppm以下に減少させる得ることを見出し、この知見に基づきこの発明をなすに至った。

ト、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホンなどの熱可塑性成形用樹脂、すなわち加熱により流動化するが常温で固化する合成樹脂である。

この発明において、溶融状態の重合体とは、前記の重合体のバルク重合液組成物、粉状もしくはペレット状などの重合体を加熱溶融した溶融物あるいはバルク重合液組成物と粉状もしくはペレット状などの重合体を加熱溶融した溶融物との混合物などを意味するものである。

この発明に使用される抽出剤は、抽出処理される溶融状態の重合体に対して適宜選択して使用されるが、具体例として(a)二酸化炭素、一酸化二窒素、二硫化炭素、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール類、(b)前記物質の2種類以上の混合物が挙げられる。列挙した代表的抽出剤の臨界定数等を参考のため表1に示す。

すなわち、この発明は、重合体を抽出剤により高圧下に処理し、重合体中に含有される揮発性物質を除去する高圧抽出法において、溶融状態の重合体を抽出剤と接触させるに当り、該重合体と抽出剤との比が重量比で1:0.1~1:400の範囲内となるように抽出剤を接触させることを特徴とする重合体の精製方法を提供するものである。

この発明方法を実施するに際し、より好適な重合体は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリルニトリル-スチレン-コポリマー、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン-ターポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素系プラスチック、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエーテル、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ジエン系プラスチック、ポリウレタン系プラスチックなど、耐熱性高分子としては、ポリキシリレン、ポリカーボネー

表1 臨界定数

	臨界温度 Tc(°C)	臨界圧力 Pc(atm)	沸 点 (b.p.)
二酸化炭素	31.1	73.0	-78.5(昇華)
一酸化二窒素	36.5	71.7	-90.7
二硫化炭素	273.0	76.0	46.3
エタン	32.4	48.3	-88.6
エチレン	0.7	50.5	-169
プロパン	96.8	42.0	-187.7
ブタン	152.0	37.5	-138.4
ペンタン	196.6	33.3	-129.7
ヘキサン	234.7	29.9	-95.3
ベンゼン	288.5	47.7	80.1
トルエン	320.6	41.6	110.8
キシレン(o-)	358.4	36.9	144
メタノール	240.0	78.7	64.6
エタノール	243.1	63.1	78.4

この発明において、抽出器へ供給される熔融状態の重合体の重量と抽出剤の重量比は1:0.1~1:400の範囲内が好ましい。この場合、重合体と抽出剤とを連続的に抽出器へ供給する重合体の連続的精製方法における重合体の重量と抽出剤の重量比は、1:1~1:20の範囲内がより好ましく、1:1~1:15の範囲が特に好ましい。また、前もって熔融状態の重合体を抽出器に供給し、抽出剤のみ連続的に供給する重合体の回分式精製方法における重合体の重量と抽出剤の重量比は1:20~1:300がより好ましく、1:20~1:250が特に好ましい。ここで抽出剤の比率が1:0.1未満では十分な抽出効率を得ることは不可能であり、1:400を越えると抽出効率の向上は少なく、抽出剤の使用量が增加するために抽出剤の圧縮等に要するエネルギー消費量が増大する。

この発明において使用される抽出剤は、液状または超臨界状態であるが、超臨界状態で用いるのがより好ましい。また精製後のポリマーからの抽

出剤の分離を考慮すると常温常圧で気体である又は常圧で沸点100℃以下の抽出剤を、特に超臨界状態で用いるのが特に好ましい。この場合の抽出器内の圧力と温度は、精製される熔融状態の重合体および使用される抽出剤により異なるが、一般的に圧力は抽出剤の臨界圧力の0.8倍から10倍の範囲内が好ましく、1.0倍から5倍の範囲内がより好ましく、温度は精製される重合体の熔融温度が好ましく、その上限は重合体に変質をもたらす温度である。また、この場合抽出器内の温度は重合体の熔融温度以上であればよく、抽出剤の臨界温度未満でよいが、臨界温度以上がより好ましい。

この発明における抽出対象となる揮発性物質は前記、熔融状態の重合体中に含有される未反応モノマー、溶剤、オリゴマーなどの揮発性不純物である。

この発明方法を実施するに際し、使用される抽出器は充填塔型、棚段塔型あるいはスプレー塔型、槽型などが好適であるが、抽出処理される溶

融状態の重合体と使用される抽出剤との接触が良好な抽出器であればよく、特に限定されるものではない。また、抽出器は複数個並列に設けて連続的に抽出が行えるようにしてもよいし、抽出器を複数個直列に設け重合体と抽出剤を向流させるなどして連続的抽出も可能である。

またバルク重合後の、溶液重合後、粗脱揮発(脱溶媒)した、又は乳化ないし懸濁重合後脱水(脱溶媒)した重合体の熔融物を抽出槽に直接仕込んでもよいし、一旦ペレット化等固化させた重合体をそのまま又は熔融させてから仕込んでもよい。

本発明を図面に従って詳細に説明する。

第1図はこの発明の一実施態様を示すフローシートである。同図において重合体は重合器1の中で生成し、ライン12を經由し熱交換器2に供給され、加熱された後ライン13を經由して脱揮槽3へ供給される。脱揮槽3は通常の方法で脱揮が行なわれるが、重合体中の残留揮発性物質の含有量が低い場合は省略されてもよい。脱揮槽3出

口において重合体中に残留する揮発性物質濃度は概略400ppmから数千ppmである。脱揮された熔融状態の重合体はライン15から抜き出され、ポンプ4により昇圧されて、ライン16から抽出塔5へ供給される。抽出塔5下部には、抽出剤が循環圧縮機7およびライン19を経て供給される。抽出塔5の内部において、上部から降下移動する熔融状態の重合体と下部から上昇移動する抽出剤は向流的に接触して抽出剤は上昇移動しながら重合体中に含有される揮発性物質を抽出し、抽出塔5の上部からライン17によって排出されて分離塔6へ導入される。一方、抽出塔5内を下降移動しながら揮発性物質を奪われた重合体は抽出塔5下部からライン20により排出され次の工程へ送られる。次工程での処理に際し、熔融状態の重合体中に溶解している抽出剤が悪影響を及ぼす場合、必要に応じライン20の後に抽出剤を分離するためのフラッシュ槽を設けることができる。揮発性物質を含む抽出剤はライン17より分離塔6に導入されるが、必要によりその前に減圧

および／または温度調整され（図示せず）分離塔6内で揮発性物質が除去される。除去の方法は通常の方法が適用されるが、例えば液化分離、蒸留塔型式による分離、吸着塔型式による分離等があげられる。揮発性物質を分離した抽出剤は分離塔6からライン18を経て循環圧縮機7に送られる。一方、分離された揮発性物質はライン14およびライン21を経て未反応モノマー回収工程へ送られ回収されるか、または排出される。

（発明の効果）

この発明方法によれば重合体の精製を極めて効果的に行うことができる。すなわち短時間の抽出処理で揮発性物質抽出度の極めて高い溶融状態の重合体を得ることができる。このような高度精製は従来法をただ長時間行っても不可能だったことである。またこの発明方法から得られた重合体の成型物は残留揮発性物質濃度の規制の厳しい市場要求に十分対応できるものである。

（実施例）

次に本発明を実施例および比較例に基づきさら

に詳細に説明する。

実施例1

第1図に示すフローシートに従い、内径約46mm、高さ約87mmの円柱状空間（内容積約145ml）をもつ抽出器内に揮発性物質濃度450ppmを含むベレット状のポリスチレン20gを充填し、150℃に昇温して加熱溶融させたのち、抽出剤として二酸化炭素を抽出器底部から連続的に供給し、抽出器内の圧力を徐々に上げていった。最終的に抽出器内の圧力245kg/cm²G、温度150℃となつてからこの状態を保持しつつ80g/分の割合で二酸化炭素を連続的に供給し同時に抽出器上端部から二酸化炭素と被抽出物を放出させることを1時間継続した後、二酸化炭素の供給と加熱を停止した。前記放出はそのまま継続させ抽出器内の圧力が大気圧になったあと加熱を停止し、器内が30℃以下になるまで冷却してからポリスチレンを取り出し、分析に供した。分析の結果、ポリスチレン中の揮発性物質濃度は50ppmに減少した。

比較例1

実施例1と同じベレット状ポリスチレンで実施した。すなわち抽出器内に揮発性物質濃度450ppmを含むベレット状のポリスチレン20gを充填し、抽出剤として二酸化炭素を器底から供給し、抽出器内の圧力を徐々に上げていった。同時に抽出器を加熱し最終的に抽出器内の圧力245kg/cm²G、温度50℃となつてからこの状態を保持しつつ80g/分の割合で二酸化炭素を連続的に供給し同時に抽出器上端部から二酸化炭素と被抽出物を放出させることを4時間継続した後、二酸化炭素の供給と加熱を停止した。前記放出はそのまま継続させ抽出器内の圧力が大気圧になり、器内が30℃以下になった後、ポリスチレンを取り出し、分析に供した。分析の結果、ポリスチレン中の揮発性物質濃度は410ppmであった。この試験では抽出処理を実施例1の4倍の時間かけて行ったにもかかわらず揮発性物質濃度を十分低下させることはできなかった。

実施例2

実施例1と同様の抽出器内に揮発性物質濃度2500ppmを含む溶融状態のポリスチレン重合液20gを充填し、以後実施例1と同様に抽出剤として二酸化炭素を供給し、抽出を行った。ただし、抽出器内の圧力は245kg/cm²G、温度は220℃で1時間保持し、この抽出終了後抽出器を冷却して内温30℃以下となつてからポリスチレンを取り出し、分析に供した。分析の結果、揮発性物質濃度は90ppmであった。

実施例3

揮発性物質2500ppmを含む220℃の溶融状態のポリスチレンをギャポンポンプで200kg/cm²Gまで昇圧し1kg/hで抽出塔の頂部に供給した。抽出塔内部頂部にはシャワーヘッドが設けてあり、溶融ポリスチレンをシャワー状に下方に向けて抽出塔内へ噴射し、抽出部下部より上昇してくる抽出剤である二酸化炭素と接触させた。ここ抽出塔の高さは7mであり、下部へ二酸化炭素を5Nm³/h供給した（これは重合体の重量と抽出剤の重量比が1:10に相当する。）。抽出塔下部

